

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01292089 A**

(43) Date of publication of application: **24.11.89**

(51) Int. Cl **C09K 3/18**

(21) Application number: **01010955**

(22) Date of filing: **19.01.89**

(30) Priority: **02.05.88 US 88 189146**

(71) Applicant: **PCR INC**

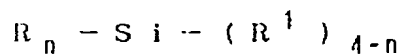
(72) Inventor: **WILSON MICHAEL E**

(54) **BUFFERED SILANE EMULSION FOR  
RENDERING POROUS SUBSTRATE WATER  
REPELLENT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the emulsion which is constituted by containing hydrolyzable silane, an emulsifying agent mixture, a buffering agent and water so as to keep modified sydrolysis and storage stability for a long term.

CONSTITUTION: This emulsion contains (A) nearly 1-60% hydrolyzable silane which consists of the (oligomer of) compound of a formula (R is 1-30C hydrocarbyl (halide); R' is 1-6C alkoxy, halogen, aminocarboxyl; N is 1, 2), provided with molecular weight being, preferably, equal to below about 600 and which is stably hydrolyzed within the range of establishment possible pH, (B) nearly 0.5-50% emulsifying agent (mixture) being nearly 1.5-20 HLB with a component A as reference, (C) nearly 0.01-5% buffering compound with the combination of A-D as reference and (D) 100% water.



COPYRIGHT: (C)1989,JPO

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-292089

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)11月24日

C 09 K 3/18

1 0 4

6958-4H

審査請求 未請求 請求項の数 42 (全10頁)

⑭ 発明の名称 多孔質基体を疎水性にするための緩衝化シランエマルジョン

⑯ 特 願 平1-10955

⑰ 出 願 平1(1989)1月19日

優先権主張 ⑱ 1988年5月2日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 189,146

⑳ 発 明 者 マイケル、アール、ウ イルソン アメリカ合衆国フロリダ州 32605、ゲインズビル、アパートメント 87、ノースウエスト トウエンティサード

ブルーバード 1810番

㉑ 出 願 人 ビーシーアール、イン コーポレーテッド アメリカ合衆国フロリダ州 32602、ゲインズビル、ビーオーボックス 1466、エアポート インダストリアル パーク(番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 坂 本 徹 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

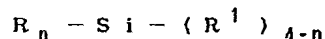
多孔質基体を疎水性にするための緩衝化シランエマルジョン

## 2. 特許請求の範囲

- (1) (a) 確定可能pH範囲内で加水分解的に安定である加水分解可能シランと、  
 (b) HLB値約 1.5乃至約 20を有する乳化剤または複数の乳化剤の混合物と、  
 (c) 前記組成物のpHを前記確定可能pH安定範囲内に緩衝させるために有効な量の少なくとも1種類の化合物と、  
 (d) 水とを含有する緩衝化水性シランエマルジョン組成物。
- (2) 前記加水分解可能シラン(a) がその組成物の約1乃至約60重量%を占め、前記乳化剤(b) は(a) 基準で約 0.5乃至約50重量%を占め、前記緩衝剤組成物(c) は(a)、(b)、(c) および(d) の組み合わせ基準で約0.01乃至約5重量%を占め、水(d) が100重量%

を提供するに足る量をもって存在する請求項1記載の組成物。

- (3) 前記加水分解可能シランは約600までの分子量を有し、一般式：



(式中、RはC<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>ヒドロカルビルまたはハロゲン化ヒドロカルビル、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルコキシ、ハロゲン化物、アミノカルボキシルまたは前述の何れかの混合物であり、nは1または2である。)で表される化合物あるいは該化合物のオリゴマーである請求項1記載の組成物。

- (4) 前記シラン組成物がアルキルアルコキシシランを含有する請求項3記載の組成物。  
 (5) 前記シランがアルキルトリアルコキシシランを含有する請求項4記載の組成物。  
 (6) RがC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル基を含み、R<sup>1</sup>がC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>アルコキシ基を含み、nが1である請求項3記載の組成物。

- (7) R が  $C_4 - C_{10}$  アルキル基を含む請求項 3 記載の組成物。
- (8) 前記シランがオクチルトリエトキシシランを含む請求項 1 記載の組成物。
- (9) 前記シラン (a) の濃度が前記組成物の約 10 乃至約 50 重量%を占める請求項 2 記載の組成物。
- (10) 前記乳化剤 (b) が HLB 値約 4 乃至約 17 を有する請求項 1 記載の組成物。
- (11) 前記乳化剤 (b) が少なくとも 1 種類のノニオン乳化剤を含む請求項 1 記載の組成物。
- (12) 前記乳化剤 (b) が少なくとも 1 種類のアルキルフェノールポリエチレンオキシエタノールを含む請求項 1 記載の組成物。
- (13) 前記乳化剤 (b) が少なくとも 1 種類のオクチルフェノールポリエチレンオキシエタノールを含む請求項 1 記載の組成物。
- (14) 前記乳化剤 (b) の濃度がシラン (a) 基準で約 1 乃至約 8 重量%を占める請求項 2 記載の組成物。
- (15) 前記緩衝用化合物 (c) が炭酸、りん酸、硫酸、ヒドロ硫酸、 $C_1 - C_6$  オルガノ、モノーまたはポリカルボン酸、または  $C_2 - C_{30}$  アルキレンイミノポリカルボン酸のモノーまたはポリアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアミン塩、アンモニア、 $C_1 - C_{30}$  有機塩基、あるいは前述の何れかの混合物を含む請求項 1 記載の組成物。
- (16) 前記緩衝用化合物 (c) が炭酸アルカリ金属、炭酸水素アルカリ金属、またはりん酸アルカリ金属、またはアンモニアを含む請求項 1 5 記載の組成物。
- (17) 前記緩衝用化合物 (c) が炭酸水素ナトリウムを含む請求項 1-6 記載の組成物。
- (18) 前記緩衝化合物 (c) が範囲約 6 乃至約 8 内の pH を提供する請求項 1 記載の組成物。
- (19) 前記緩衝化合物 (c) が pH 約 7.5 を提供する請求項 1 8 記載の組成物。
- (20) 更に、
- (e) 少量の有効量の殺生物剤を含有する請求項 1 記載の組成物。
- (21) (a) 確定可能 pH 範囲内で加水分解的に安定である加水分解可能シランと、
- (b) HLB 値約 1.5 乃至約 2.0 を有する乳化剤または複数の乳化剤の混合物と、
- (c) 前記組成物の pH を前記確定可能 pH 安定範囲内に緩衝させるために有効な量の少なくとも 1 種類の化合物と、
- (d) 水とを含む、
- (i) 緩衝化水性シランエマルジョン組成物を多孔質基体の表面に対し適用する工程と、
- (ii) 前記組成物を硬化させる工程とを含む水性媒質によって多孔質基体の耐浸透性を増強させる方法。
- (22) 前記多孔質基体が石材または木材を含む請求項 2 1 記載の方法。
- (23) 前記加水分解可能シラン (a) が組成物の約 1 乃至約 60 重量%を占め、前記乳化剤 (b) は (a) 基準で約 0.5 乃至約 50 重量%を占め、前記緩衝用組成物 (c) は (a)、(b)、(c) および (d) の組み合わせ基準で約 0.01 乃至約 5 重量%を占め、水 (d) が 100 重量%を提供するに足る量である請求項 2 1 記載の方法。
- (24) 前記加水分解可能シランは約 600 までの分子量を有し、一般式：
- $$R_n - Si - (R^1)_{4-n}$$
- (式中、R は  $C_1 - C_{30}$  ヒドロカルビルまたはハロゲン化ヒドロカルビル、 $R^1$  は  $C_1 - C_6$  アルコキシ、ハロゲン化物、アミノカルボキシルまたは前述の何れかの混合物であり、n は 1 または 2 である。) で表される化合物あるいは該化合物のオリゴマーである請求項 2 1 記載の方法。
- (25) 前記加水分解可能シラン組成物がアルキルアルコキシシランを含む請求項 2 4 記載の方法。
- (26) 前記加水分解可能シランがアルキルトリアルコキシシランを含む請求項 2 4 記載の方法。
- (27) 前記加水分解可能シランが  $C_1 - C_{10}$  アル

- キル基を含み、 $R^1$  が  $C_1 - C_3$  アルコキシ基を含み、 $n$  が 1 である請求項 24 記載の方法。
- (28) 前記加水分解可能シランが  $C_4 - C_{10}$  アルキル基を含む請求項 24 記載の方法。
- (29) 前記加水分解可能シランがオクチルトリエトキシシランを含む請求項 24 記載の方法。
- (30) 前記加水分解可能シランの濃度が前記組成物の約 10 乃至約 50 重量%を占める請求項 21 記載の方法。
- (31) 前記乳化剤 (b) が HLB 値約 4 乃至約 17 を有する請求項 21 記載の方法。
- (32) 前記乳化剤 (b) が少なくとも 1 種類のノニオン乳化剤を含む請求項 21 記載の方法。
- (33) 前記乳化剤 (b) が少なくとも 1 種類のアルキルフェノールポリエチレンオキシエタノールを含む請求項 21 記載の方法。
- (34) 前記乳化剤 (b) が少なくとも 1 種類のオクチルフェノールポリエチレンオキシエタノールを含む請求項 21 記載の方法。
- (35) 前記乳化剤 (b) がシラン (a) 基で約 1 乃至約 8 重量%を占める請求項 21 記載の方法。
- (36) 前記緩衝用化合物が炭酸、りん酸、硫酸、ヒドロ硫酸、 $C_1 - C_6$  オルガノー、モノーまたはポリカルボン酸、または  $C_2 - C_{30}$  アルキレンイミノポリカルボン酸のモノーまたはポリアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアミン塩、アンモニア、 $C_1 - C_{30}$  有機塩基、あるいは前述の何れかの混合物を含む請求項 21 記載の方法。
- (37) 前記緩衝用化合物 (c) が炭酸アルカリ金属、炭酸水素アルカリ金属、またはりん酸アルカリ金属、またはアンモニアを含む請求項 21 記載の方法。
- (38) 前記緩衝用化合物 (c) が炭酸水素ナトリウムを含む請求項 21 記載の方法。
- (39) 前記緩衝化合物 (c) が範囲約 6 乃至約 8 内の pH を提供する請求項 21 記載の方法。
- (40) 前記緩衝化合物 (c) が pH 約 7.5 を提供する請求項 21 記載の方法。
- (41) 前記組成物が、  
(c) 少量の有効量の殺生物剤を含有する請求項 21 記載の方法。
- (42) 硬化工程 (ii) が、温度約 5° 乃至約 50°C で約 4 時間乃至約 350 時間に亘り行われる請求項 21 記載の方法。
- ### 3. 発明の詳細な説明
- 本発明は多孔質の基体 (substrates) を撥水性とするために特に有用な緩衝化した水性系に関する。より詳細には、本発明は水性シランおよび/またはそれらのオリゴマーの緩衝化したエマルジョンに関するものであり、それらは改良された加水分解および貯蔵安定性を示し、たとえ、それらの組成物中に殺生物剤が含まれていたとしても、多孔質の石材および木材表面を処理して、その種の表面を撥水性とするのに有用である。
- 石材用撥水剤としてのシラン、特にアルコキシシランの有用性は広く知られている。現在用いられている組成物は各種の有機溶剤、たとえばアルコール、具体例としてセイラー (Seiler) の米国
- 特許第 3,772,065号およびブラン他 (Brown et al.) の米国特許第 4,342,796号、あるいは炭化水素、例えばリン (Linn) の米国特許第 4,525,213号におけるシランの溶液を利用している。この種溶剤タイプ組成物の主要な限界としては使用される溶剤の毒性および引火性がある。
- 非毒性かつ非引火性である水性シラン組成物は効果的な石材用撥水組成物として重要なものとなって来た (パーリンジャー (Puhlinger) の米国特許第 4,433,013号、シュミット (Schmidt) の米国特許第 4,517,375号ならびにデバスクォールおよびウィルソン (Depasquale and Wilson) の米国特許第 4,648,904号を参照されたい)。しかし、この種の組成物は重要な欠点を有する可能性があり、それはその pH がドリフトする傾向があり、次いでそのシランが水と反応し、そして重合するというものである。これは活性な撥水性成分の含有量を減少せしめることによって効力を減退させるものである。更に添加剤、例えば殺生物剤のような菌類等の成長を遅らせるために通常添加

されるものが包含される場合、その系のpHはシフトする可能性がある。含水エマルジョンの安定性は、それを冷凍することによってある程度高めることが出来、また減少する効力の問題は、調製後、直ちにそのエマルジョンを使用することにより回避することができるが、これらの手段は費用の点で有効ではなく、そして或る場合には防水性コンタクター(waterproofing contactors)をして上述の溶剤含有非水組成物に逆戻りさせる可能性がある。従って、そこには長期間に亘り安定である一方、石材および木材用撥水性組成物として高い有効性を維持し続ける水性組成物を提供するためのニーズが存在している。

従来技術は屢々、水中に分散されたシランが反応してシリコン樹脂を生成することを説明している(たとえば、ハッチャー他(Hatcher et al.)の米国特許第2,683,674号およびラレイ(Raleigh)の米国特許第4,175,159号参照)けれども、それらを安定化させるための容易な方法をなんら示唆して来なかった。或る場合には、その系のpH

が調節されて樹脂の生成速度を増加させて来た(たとえば、デューブザー他(Doubzer et al.)の米国特許第4,552,910号およびオナ他(Ona et al.)の米国特許第4,228,054号)が、pHのコントロールは安定化手段としては示唆されていなかった。換水剤として有用である安定な加水分解シラン含浸液もまた、上述のパーリンジャーおよびシュミットの特許中に報告されるように、水中に若干のシランを溶解させることによって調製することができるが、それらはシランをゆっくりと加水分解させ、そして安定な加水分解シラン組成物を生成するものではない。そして今や適切なシランおよび適切な乳化剤(大部分が水不溶性である)を選択することによって、水性で、通常は加水分解可能なシランエマルジョンが調製でき、このものは緩衝化合物によってpHが予め定めたpH安定範囲、典型的には6-8に維持されれば、加水分解的に安定であることが見出された。

本明細書中ならびに特許請求の範囲内で使用する場合、「前記組成物のpHを前記確定可能なpH安

定範囲内に緩衝させるための化合物」という用語は、水中に溶解させたとき酸またはアルカリ添加の結果、その水素イオン濃度における変化に抵抗する溶液を生成するあらゆる物質または物質の組み合わせを意図するものである。これは当業者に多くの緩衝化合物のファミリー(family)を思い付かせることになるであろうが、数多くの代表的な緩衝化合物の例示を以下に、そして実施例中に述べるものとする。

本発明によれば、多孔質基体用換水性組成物として有用な緩衝化した水性シランエマルジョンが提供され、このものは(a)確定可能pH範囲内で本質的に加水分解的に安定である加水分解可能シランと、(b)親水・親油性バランス(HLB)値約1.5乃至約20、好ましくは4乃至17を有する少なくとも1種類の乳化剤と、(c)前記組成物のpHを前記確定可能pH安定範囲内に緩衝させるための有効量の少なくとも1種類の化合物と、(d)水とを含んで構成される。

その一実施態様において本発明は、上に定義し

た緩衝化組成物を多孔質基体の表面に適用し、そして該組成物を硬化させることによって前記基体について水性媒質による耐浸透性を増強する方法を提供するものである。

上に定義したような組成物において、それらが更に有効量の(e)殺生物剤を含有する組成物ならびにその利用を含む本発明の実施態様について特に説明が為されている。

本明細書中で使用される用語「石材(masonry)」によって意味されるものには、あらゆる多孔質無機基体、特に建築構造物があり、それは構造物セラミックス、たとえば一般の煉瓦、舗道煉瓦、化粧煉瓦、下水管、ドレンタイル、コンクリートブロック、テラコッタ、導管、屋根瓦、煙道ライニング、セメント、たとえばボルトランドセメント、焼成石膏製品、たとえば成形および建築用プラスターおよび化粧塗料、マグネシアセメント、絶縁用製品、たとえば電気絶縁材および断熱材(珪藻土煉瓦)ならびに磁製スパークプラグ等を含むがこれらに限定されるものではない。

石材物質はまた、石、タイル、人造石、アドービ煉瓦、コンクリートおよび補強コンクリート、たとえば車道、ブリッジ甲板、空港ランナウェイ、駐車ガレージデッキおよびその他のコンクリート建築構造物中に見出されるようなものを包含している。

本発明に従って処理し得る石材物質は、撥水剤組成物によって処理される際乾燥していることが好ましいが、それらが湿っていても構わない。硬化可能石材物質の場合、本発明組成物を本混合物、たとえばコンクリート混合物中に混し込みおよび硬化の前に配合してもよい。木材、構造物材木、羽目板等もまた本発明を利用して撥水性とすることができる。

加水分解可能シラン(a)。本発明の水性組成物は成分(a)として加水分解可能シラン、たとえば分子量約600まで(あるいはオリゴマーの場合は基本的にその倍数)のものであって、一般式  $R_n - Si - (R^1)_{4-n}$  (式中、RはC<sub>1</sub>-

C<sub>30</sub>ヒドロカルビル基またはハロゲン化ヒドロカルビル基、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ、ハロゲン化物、アミノ、カルボキシル、または前述の何れかの混合物、そしてnは1または2である)で表されるものを包含しているのが好ましい。ヒドロカルビル基は水素と炭素原子を含み、脂肪族または脂環式、あるいはアリール、またはアラルキルであることができる。これらのヒドロカルビル基はまた、置換基としてハロゲン(たとえば塩素、臭素、フッ素)、窒素、酸素または硫黄ヘテロ原子を含んでいてもよい。1個以上のこの種ハロゲン置換基がR基中に存在していてもよい。R<sup>1</sup>基はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ、ハロゲン、アミノ、またはカルボキシル基を含むことができる。従って、アルキル基の中でR<sup>1</sup>として有用であるのはメチル、エチル、n-プロピルおよびイソプロピルである。示されたように、nは1または2であればよいので、モノヒドロカルビル置換アルコキシシランおよびジヒドロカルビル置換アルコキシシランが本発明によって意図されるものである。

本発明による活性成分はまた、当該技術分野において周知であるように、シランの縮合二量体および三量体、あるいはその他のオリゴマーを含むことができる。この加水分解可能シラン(a)はその量において広い範囲に及ぶことができるが、この量は代表的にその組成物の約1乃至約60重量%、そして特に約10乃至約50重量%を構成することができる。

本発明による特に有用なシランはモノマーに関して一般に135を越える分子量、そして好ましくは190超過約600までの分子量を有している。組成物中に存在する二量体および三量体は、勿論用いられるシラン単一種の分子量の基本的に倍数を有するものである。所望により各種シランの混合物を使用してもよいことに注目すべきである。

本発明に従って有用であるシランの具体例であって、それらに限定されるものではないシランには、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシ

ラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリ-n-プロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジ-イソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、6-クロロ-ヘキシルトリメトキシシラン、6,6,6-トリフルオロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、4-クロロベンジルトリエトキシシラン、4-ブromoベンジルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリイソプロポキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、4-クロロベンジルトリメトキシシラン、デシルトリメ

トキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリブロモシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、エイコシルトリメトキシシラン等、それらの何れかの混合物等、その二量体、三量体およびその他のオリゴマーの単体および混合物がある。

**乳化剤 (b)。** 広い範囲に及ぶイオンおよび非イオン乳化剤が試みられ、本発明において有用であることが見出された。非イオン (ノニオン)、アニオン、カチオンおよび両性乳化剤がその技術的水準から周知である。しかし、好ましい乳化剤は非イオン性のものである。本発明に従って使用される乳化剤 (b) の濃度は広い範囲に及んでいてよいが、好ましいのはシラン (a) の約 0.5 乃至約 50 重量%、そして特に好ましいのはシランの約 1 乃至約 8 重量% の範囲である。

一般に、約 1.5 乃至約 20 の範囲内、そして好ましくは約 4 乃至約 15 の範囲内の HLB を有するような乳化剤または乳化剤ブレンドを本発明にお

いて使用することができる。与えられたシランまたはシラン混合物についての適切な HLB 値が、最適な安定性を確保とするために実験的に決定されねばならない。

表面活性剤の HLB 分類は分子構造に基づいているので、それは単一分子の挙動を予言するために用いることができる。HLB は当業者に知られた技法、たとえば米国デラウェア州、ウィルミントンアイ・シー・アイ、アメリカス、インコーポレーテッド (ICI Americas, Inc.) より発刊された小冊子「HLB システム (The HLB System)」によって実験的に決定される。更に、刊行物「除草剤用アジュバント (Adjuvants for Herbicides)」、ウィード、ソサイエティ、オブ、アメリカ (Weed Society of America)、米国イリノイ州、シャンペーンを参照されたい。もし、乳化剤の HLB が 1.5 未満であれば、本発明においてそれは有用ではない。つまり、それが安定な水中油形エマルジョンを生成しないからである。他方、HLB が 20 を超えると、それはまた有用ではな

くなる。それは安定性が乏しくなるからである。4-17 の範囲の HLB 値が好ましい。それはそれらの値が上述のシランについて最も安定なエマルジョンを提供するからである。

本発明に従って使用できる乳化剤の具体例には次のものがあるが、これらに限定されるものではない。名称の次の括弧内に HLB 値が示されている。ソルビタントリオレート (1.8)、ソルビタントリステアレート (2.1)、ポリオキシエチレンソルビトールヘキサステアレート (2.6)、グリセロールモノステアレート (3.8)、ソルビタンモノオレート (4.3)、ソルビタンモノステアレート (4.7)、ポリオキシエチレン (2 モル) ステアリルエーテル (4.9)、ソルビタンモノパルミテート (6.7)、ポリオキシプロピレンマンニトールジオレート (8)、ポリオキシエチレンソルビトールオレート (9.2)、ポリオキシエチレンステアレート (9.6)、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート (10.0)、ポリオキシエチレンモノオレート (11.4)、ポリ

オキシエチレン (6 モル) トリデシルエーテル (11.4)、ポリオキシエチレン (10 モル) セチルエーテル (12.9)、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート (15)、ポリオキシエチレン (20 モル) ステアリルエーテル (15.3)、ポリオキシエチレン (15 モル) トリデシルエーテル (15.4)、ポリオキシエチレンアルキルアミン (カチオン、15.5)；HLB 9.7、約 10 および 11.6 を有するポリオキシエチレンアルコール；HLB 値 10、11 および 12 を有するエトキシ化ノニルフェノール；HLB 値 10.6 を有するジアルキルフェノールエトキシレート；5.5 乃至 15 の範囲における HLB 値を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー；HLB 値約 13.5、17.3 および 17.9 を有するエトキシ化オクタフルフェノール；HLB 値約 4 を有する脂肪酸グリセリド、ラウリル硫酸ナトリウム、前述の何れかの混合物。

以下の表中に示す好ましい乳化剤は特に有用なシランのエマルジョンを提供する。

表	
表面活性剤のタイプ	具体例 (製造業者、HLB)
ポリオキシエチレンアルコール	「Brij 30」(商標)(ICI アメリカス、9.7) 「Tertigol 15-S-3」(商標)(ユニオン・カーバイド、約10) 「Triton DF18」(商標)(ローム・アンド・ハース、11.6)
エトキシ化ノニルフェノール	「NP-6」(商標)(ユニオン・カーバイド、11) 「NP-7」(商標)(ユニオン・カーバイド、12) 「CO-520」(商標)(GAF、10) 「DF-530」(商標)(GAF、10.6)
ジアルキルフェノールエトキシレート	
エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー	「Pluronic」(商標)(BASF) L42(8)、L62(7)、L64(15)、L72(6.5)、L92(5.5)、25R2(6.3) 「Tetronic 702」(商標)(BASF、7) 「Arlacel 165」(商標)(ICI アメリカス、4) 「Spans」(商標)(ICI アメリカス) 20(8.6)、40(6.7)、60(4.7)、80(4.3) 「Tween 61」(商標)(ICI アメリカス、9.6) 「Tween 81」(商標)(ICI アメリカス、10.0) 「Atlas G-1096」(商標) 「Atlas G-2090」(商標)(ICI アメリカス)
脂肪族グリセリド	
ソルビタン脂肪酸エステル	
ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル	
ソルビタンエステルとポリオキシエチレンアミンとのブレンド	
両性ポリビニルアルコール	「Atlas G-271」(商標)(ICI アメリカス) (エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ インコーポレーテッド) 「Triton X-100」(商標) および 「Triton X-305」(商標)(ローム・アンド・ハース、約15)
オクチルフェノールポリオキシエチレンエタノールのブレンド	

もし、乳化剤の一つ、たとえばラウリル硫酸ナトリウムが範囲 1.5-20 を超える HLB を有する場合はブレンドすることが必要であり、また望ましい。上に例示したように、使用に際し、HLB 約 40 のラウリル硫酸ナトリウムは低 HLB 物質とブレンドされることになる。

**緩衝剤** 組成物を pH 範囲内に緩衝してシランの安定性を最適とする緩衝剤はタイプおよび量において非常に広い範囲に及ぶものである。適切な緩衝剤の選択は当業者に周知の技法により容易に行われる。特に便利なのは、デバスクオールおよびウィルソンの米国特許第 4,648,904 号の教示に従って、シラン (a)、乳化剤 (b) および水 (c) を含んで成るシラン組成物を調製し、最初に pH およびシラン濃度を測定し、次いでその緩衝剤候補を添加することである。たとえばかなりのシラン加水分解が起こることが予想される領域内に pH の移動を通常生ずることになるかなりの量の酸または塩基が添加される場合にも、採択可能である緩衝剤候補はその pH レベルが前記確定可能 pH 範

囲内に維持されねばならない。

+1 または -1 pH 単位の変動範囲は許容可能である。更に、当面の問題に係るものは pH を著しく変え、かつ加水分解を促進する殺生物剤の添加によって誘発される pH 振幅である。長期間の安定性を測定するために便利な二方法がある。すなわち、一方はエージングの後、最終 pH および最終シラン含有量を測定するものであり、他方は標準の試験方法、たとえば上述のデバスクオールおよびウィルソン特許中に記載されるような方法を利用するモルタルキューブ上のシランエマルジョンについての性能試験である。前者において、不適当な緩衝化合物を使用するとは pH が加水分解を促進する範囲、たとえば 7.5 から 4.0 への移動を妨げずその最終シラン濃度は顕著に減少することになり、たとえば 40% から 20% に低減し、極端な場合には、0% まで徐々に減少する。この種の試験はかなりの時間、たとえば試験下でエマルジョンをエージングした後、室温において 12 箇月までの期間に亘って行われるべきである。性能

試験に際して、2 インチのモルタルキューブを 2 個試験用エマルジョンで塗布し、そしてその塗膜を硬化させ、次いで水中に 21 日間浸漬した。未処理の対照と比較した化合物の重量増加における減少率はラン含量の保持およびその緩衝剤の効力を示している。

最初の実験において、エマルジョンは緩衝化されておらず、従来技術の手順に従って調製された。それらは殺生物剤を含有しており、酢酸に分解し、その pH を 4 に低下させた。製造 1 か月以内で、この種のエマルジョンは上に述べた撥水性試験において低下した性能を示した。それらは更に、ガスクロマトグラフィーで測定したとき、低下したシラン濃度を示した。5 か月後、この従来技術のエマルジョンの機能はコンクリート上の撥水試験に際して非常に不完全であった。

以下に続く数多くの実験は、種々の緩衝剤が従来技術のエマルジョンの pH を約 7.5 に上昇させるために有効であること、およびその配合物の有効性を或る期間に亘って維持することを示した。



この方法において緩衝化された  $n$ -オクチルトリエトキシシラン、すなわちビー・シー・アール、インコーポレーテッド (PCR, INC.) の「PROSIL (商標) 9202」有機官能性シランを 1 年後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、そのシランの 95% 以上が加水分解されないままであった。更に、 $\text{pH} 4$  における非緩衝化エマルジョンは、同一期間の後、5% 未満の非加水分解シランを示した。これは緩衝化合物の長期安定化効果を示すものである。

エマルジョン成分、特に殺生物剤がその  $\text{pH}$  を中性から移動させる場合に緩衝剤は特に重要であるが、実験は緩衝剤の使用を伴うことなく本来に中性、すなわち、 $\text{pH} 7$  である他のエマルジョンにおいては、シランは何か月にも亘って実質的に加水分解されないままであることを示した。このような場合、これらのエマルジョンは殺生物剤を含まないか、あるいは別の殺生物剤であって本来的に中性  $\text{pH}$  を変更しないものを含有しているのである。シランエマルジョン、特に殺生物剤を含有して

いるものについて有用な緩衝剤の代表的なものは、有機酸、無機酸、塩基およびそれらの塩類、好ましくは炭酸、りん酸、硫酸、ヒドロ硫酸、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$  オルガノー、モノーまたはポリカルボン酸、または  $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  アルキレンイミノポリカルボン酸のモノーまたはポリアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩あるいはアミン塩、アンモニア、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  有機塩基、またはこれらの何れかの混合物である。具体例として挙げられるのは炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、りん酸一、二または三ナトリウム、あるいはりん酸一、二、または三カリウム、りん酸アンモニウムナトリウム、硫酸一、または二ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸アンモニウム、酢酸カルシウム、ギ酸ナトリウム、硫化一、または二ナトリウム、アンモニア、モノー、ジ、またはトリエチルアミン、モノー、ジ、またはトリエタノールアミン、(エチレンジニトリロ) 四酢酸ナトリウム塩 (E.D.T.A. ナトリウム)、ピリジン、アニリン

および珪酸ナトリウムである。これらは適切な緩衝剤のほんの僅かな実例に過ぎない。これら物質と他の緩衝剤、酸または塩基との組み合わせ、たとえば水酸化アンモニウムおよび酢酸を一緒に使用することもまた、効果的である。

りん酸三ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) および水酸化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) は好ましいが、炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) は特に好ましいものである。それは取り扱いが容易であり、 $\text{pH} 7.5$  を有するエマルジョンを首尾一貫して提供し、環境的に安全であり、そして安価だからである。

使用される緩衝剤の量は広い範囲で変えることができる。しかし、通常全組成物の 0.01 重量% 未満では十分有用ではなく、また 5 重量% を超えることは不経済である。

もし、殺生物剤 (e) が使用されるのなら、殺菌および殺生物活性を付与するための当該技術分野で周知であるものの何れであっても慣用の分量、たとえばその組成物基準で約 0.1 乃至 5 重量% を

使用することができる。これら実施態様に関して適切な殺生物剤は、ジグオーダン、コーボレーション (Givaudan Corp.) より商標「Giv-Gard DXN」の下に販売される殺生物剤 6-アセトキシ-2, 4-ジメチル- $m$ -ジオキサン、メチルローメトキシベンゾエート等を含む。これら殺生物剤の代表的な濃度は 0.15 重量% である。

殺生物剤の他に、本発明の緩衝化安定配合物は他の添加剤、たとえばフレグランス、着色剤、シクナー、発泡剤、および消泡剤等を含んでいてもよい。

以下の実施例は本発明を例示するものであるが、その特許請求の範囲はそれらに限定されるものと解釈されるべきではない。

#### 実施例 1

「Waring Blendor (商標)」ミキサー中のオクチルトリエトキシシラン 200 g と、オクチルフェノールポリエチレンオキシエタノール (ローム・アンド・ハースの「Triton (商標) X-100」70% とオクチルフェノールポリエチレンオキシ

エタノール（ローム・アンド・ハースの「Iriton」（商標）X-305）30%からなる乳化剤混合物8gとの混合物HLB約15に対し、脱イオン水292gであって、6-アセトキシ-2,4-ジメチル-m-ジオキサン殺生物剤（ジヴォーダン、コーボレーションの「GIV-GARD（商標）DXN」殺生物剤）を最終濃度0.15%を示す量だけ含有するものおよび緩衝剤として炭酸水素ナトリウム0.10%をゆっくりと添加する。ミキサー速度を漸進的に増加させて、大量の空気を混入させることなく、良好な分散液を提供する。完全な添加後、この混合物を高速度で更に5分間攪拌して本発明による緩衝化エマルジョンを提供するが、このエマルジョンはpH 7.5を有し、均質で乳白色の外観を室温で1年以上保持する。（実施例1）。比較の目的で、エマルジョンを全く同一の方法で、但し炭酸水素ナトリウム緩衝剤を除外して調製する。このエマルジョンのpHは4.0である（比較例1A）。更に比較の目的で、エマルジョンを同一方法で、但し殺生物剤を0.15%のメチル-p-メトキシ

ベンゾエートで置換し、かつ炭酸水素ナトリウムを除外して調製する。このエマルジョンのpHは7.0である（比較例1B）。

実施例1ならびに比較例1Aおよび1Bのエマルジョンは最初シラン、 $H_{17}C_8Si(OC_2H_5)_3$  および二量体 $H_{17}C_8Si(OC_2H_5)_2-O-Si(OC_3H_5)_2C_8H_{17}$ の濃度についてガスクロマトグラフィーにより、1/8インチ×10フィート、「SP-2100」20%カラム、100°乃至280℃で16℃/分をもってプログラムされた温度を用い、またオクタメチルシクロテトラシロキサンを内標準として使用して分析される。約23℃において12か月エージング後、そのエマルジョンをpHおよびシラン濃度について再び試験する。得られた結果は第1表中に示す。

第1表

23℃における1年間のエージング前後の  
シラン濃度とエマルジョンのpH

実施例	1	1A	1B
当初pH	7.5	4.0	7.0
当初シラン濃度、%	40	40	40
最終pH	7.5	4.0	5.5
最終シラン濃度、%	40	0	20

前述のデータは本発明による緩衝剤が略全てのシランを非加水分解状態において維持するのに対し、緩衝剤無しではそのシラン含有量は長期貯蔵の間に半分に低減するか、あるいは完全に消失することを示している。

性能試験に関しては、実施例1および比較例1Aに記載したように調製されたエージングしたエマルジョンを、デバスクオールおよびウィルソン米国特許第4,648,904号に従うコンクリートキューブを用いることによって試験する。辺2インチのセメントモルタルキューブを制御室内で温度73°Fおよび相対湿度50%で21日間調

整して、一定重量を得る。撥水性について試験すべき各組成物を2個のキューブに対し、速度125 ft<sup>2</sup>/gal (3.07 ml/l) で塗布し、その塗布したキューブを、各キューブの当初重量を記録する前に制御室内の置き棚上で13日間硬化させる。2個の未処理対照キューブを含む全キューブを置き棚上に配置し、蒸留水浴中に浸漬する。浸漬21日後にそれらのキューブを取り出し、水気を取って乾燥し、直ちに秤量する。

各ブロックの重量増加%を、式

$$\frac{W(\text{最終}) - W(\text{当初})}{W(\text{当初})} \times 100 = \text{重量増加\%}$$

により決定する。

重量増加における減少%は式：

$$100 \times \frac{(\text{対照の重量増加\%}) - (\text{試料の重量増加\%})}{(\text{対照の重量増加\%})} = \text{重量増加の減少\%}$$

によって計算される。

重量増加におけるより高い減少は多孔質材料の撥水性としてはより有効であることを示している。

モルタルブロックの変動性に起因して、重量増加についての減少%値は約±5%の精度を有している。

エーijingしたエマルジョンのコンクリート吸水度の測定結果を第2表中に示す。

第2表		
緩衝化シランエマルジョンを用いる場合の コンクリート吸水度		
実施例	1	1A
エマルジョンの エーijing、月		
0.25	74	—
0.5	—	68
1.0	74	—
2.0	—	52
3.0	74	—
5.0	—	46
7.0	71	—
9.0	71	—
12.0	68	5

第1表中のシラン含有量データによって示唆されるように緩衝剤を使用することの有益な効果は第2表中に示される実際の吸水度試験により確認される。

#### 実施例 2

使用される乳化剤を「Span (商標) 20」および「Span 60」として知られるソルビタン脂肪酸エステルならびに「Tween (商標) 81」として知られるポリエキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル3重量%で置き換えて実施例1の手順を反復する。「Span」および「Tween」はICIアメリカス、コーポレーションの商標である。本発明による安定な緩衝化エマルジョンが得られる。

#### 実施例 3および4

緩衝剤として炭酸水素ナトリウムを、りん酸水素二ナトリウムおよび水酸化アンモニウムと酢酸との混合物で置き換えて実施例1の手順を反復する。本発明による貯蔵安定性のある水性エマルジョンが得られる。

上述の特許、刊行物ならびに試験方法はここに

参考として引用するものである。

上の詳細な説明に鑑みて、本発明の数多くの変形が当業者には示唆されるであろう。たとえば、シランはイソブチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、4 R-トリエトキシシリルメンテン-1、それらの混合物等を含んで構成することができる。シラン40重量%の代わりに、この組成物はシラン20重量%を含んで構成することができる。殺生物剤は省略することができる。全てのこの種明白な変形は特許請求の範囲の完全に意図された範囲内にあるものとする。

